(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開發号 特開2000-248018

(P2000-248018A)

(43)公開日 平成12年9月12日(2000.9.12)

(51) Int.CL7

織別記号

FΙ C08F ラーマユード(参考) 4 J 1 0 0

COSF 8/20

12/16

8/20 12/16

審査請求 未請求 誇求項の数3 OL (全 6 町)

(21)出願番号

特顯平11-52358

(22)出廊日

平成11年3月1日(1999.3.1)

(71)出廢人 600215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内章町1丁目2番2号

(72)発明者 柳田 高恒

東京都千代田区内率町1丁目2番2号 帝

人化成株式会社内

(72) 発明者 竹谷 豊

東京都千代田区内率町1丁目2番2号 帝

人化成株式会社内

(74)代理人 100077263

弁理士 前田 純博

アターム(参考) 4j100 ABOSP CAOL HA23 HB05

HB24 HD16 HE14

(57)【要約】

【課題】 色組が良好で臭素含有率の高い臭素化ポリス チレンを、ゲル化せずに生産性良く製造する方法を提供 する。

【解決手段】 数平均分子量が10.000~30,0 (0) 且つ分子量分布が1.0~3.0のポリステレン をハロゲン系有機密媒に11~30重量%の濃度で溶解 した溶液と、該ポリスチレンのスチレン骨格単位1モル に対して2.0~4.5モルの臭素または臭素化塩素と をルイス酸鮭媒の存在下混合し、臭素化反応を行うこと を特徴とする臭素化ポリスチレンの製造方法。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量が10、000~30,0 (00) 且つ分子量分布が1.0~3.0のポリスチレン をハロゲン系有機密媒に11~30重量%の濃度で溶解 した溶液と、酸ポリスチレンのスチレン骨格単位 1 モル に対して2.0~4.5モルの臭素または臭素化塩素と をルイス酸鮭媒の存在下混合し、臭素化反応を行うこと を特徴とする臭素化ポリステレンの製造方法。

1

【請求項2】 ルイス酸触媒が、塩化アルミニウム、臭 化アルミニウムおよび三塩化鉄からなる群より遷ばれる 10 少なくとも一種の化合物およびかかる化合物100重置 部に対して、金属アルミニウム0~100重置部からな り、且つ孔径32µmのふるいを通過した触媒である請 求項1記載の臭素化ポリスチレンの製造方法。

【請求項3】 ハロゲン系有機溶媒が、ジクロロメタ ン。クロロホルム、プロモホルム、プロモクロロメタ ン。1、1 - ジクロロエタン、1、2 - ジクロロエタ ン、1、1、1-トリクロロエタンまたはプロモエタン である請求項1記載の奥素化ポリステレンの製造方法。 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、臭素化ポリスチレ ンの製造方法に関する。さらに詳しくは、生産性に優 れ、臭素含有率が高く色組の良好な臭素化ポリステレン の製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】臭素化ポリスチレンは、基本的に2種類 の製造方法が開示されている。その一つは、ステレンモ ノマーを臭素化し、これを重合する方法、他の一つは、 ポリスチレンを臭素化する方法である。例えば、前者の 例として、ドイツ特許1544694号明細書では、ス チレン単置体を臭素化し、引き続いて得られたモノマー を重合する方法が関示されている。しかしながら、この 方法では、原料である異素化スチレン単置体を製造する 工程が必要であり、価格が高くなり、また、重合反応そ のものが工程上厳密な管理が必要であり、さらに、臭素 含有量を増加させることが困難で、難燃剤としての難燃 性能が未達となる等の欠点があり、好ましい方法とは言

【①①03】一方、後者の例としては幾つか関示されて 40 おり、例えば特開昭53-60986号公報では、スチ レン単畳体を重合後、臭素化する方法が示されている。 しかしながら、かかる方法は具体的にはスチレン重合生 成物の平均分子量が800~8000の範囲であり、得 られる臭素化ポリスチレンは、残存モノマーあるいはオ リゴマーを含有し、色相や熱安定性が十分でなく、かか る臭素化ポリスチレンを樹脂に譲り込み成形する際、金 型汚染を生起する等の問題が発生することがある。

29202号公報では、低重台度のポリスチレンの臭素 化が開示され、好適には重合度が6~200のものを使 用することが具体的に示されており、明細書にその測定 方法として浸透圧測定法が記述され、実質的な数平均分 子量は400~8000であると考えられる。すなわ ち、上記公報と同様にステレンオリゴマーを含んだ分子 畳のポリスチレンと理解できる。

2

[0005] さらに、特開昭54-100492号公銀 では、ポリスチレンを溶媒に溶解した後、触媒存在下に **具素化する方法において、好適に使用されるポリスチレ** ンの平均分子量は5万~50万の範囲と記述され、具体 的には、例えば分子置150,000のポリステレンを 25重置%濃度のジクロロメタン溶液で臭素化すること が示されている。しかしながら、この場合臭素の添加量 が少なく、得られた臭素化ポリスチレンの臭素含有率は 61.5%と低いものである。

【0006】また、米国特許5723549号明細書で は、ポリスチレンを密媒に溶解した後、触媒存在下に臭 素化する方法において、ポリスチレンの分子量について 20 は、重置平均分子置が500~150万の範囲と記述さ れ、実質的な限定は無いに等しい。具体的には、重置平 均分子置300.000のポリスチレンを10重量%濃 度の1,2-ジクロロエタン溶液で臭素化を行い、66 %以上の高い臭素含有率を有する異素化ポリステレンを 得ていることが示されている。

[① 0 0 7] 一方、従来の通常のポリスチレンを使用 し、臭素含有率の高い臭素化ポリスチレンを得るに際し て、高濃度溶液で臭素化を行うと、反応系がゲル状とな り、実質的に高速度溶液での臭素化反応が困難となり、 低濃度溶液で臭素化反応を行う必要があり、生産性が低 下するという問題がある。また、溶解状態であっても溶 液粘度が非常に上昇すると、臭素の鉱散が不十分とな り、とのために、芳香環への臭素置換以外に、主鎖への 置換あるいは不飽和結合の形成などが生起し、かかる臭 素化ポリスチレンを樹脂に配合し加熱成形する際に、着 色や無機臭素系ガスの発生が起こることとなる。

【0008】したがって、色相が良好で臭素含有率の高 い臭素化ポリスチレンを生産性良く製造する方法が望ま れている。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、色钼が良好 で臭素含有率の高い臭素化ポリスチレンを、ゲル化せず に生産性良く製造する方法を提供することを目的とす る。本発明者は、上記目的を達成せんとして鋭意検討を 重ねた結果、特定の数平均分子置および分子置分布を有 するポリスチレンを使用して臭素化反応を行った場合、 原料ポリスチレンの溶液濃度が高濃度であってもゲル化 が起とらず、臭素含有率の高い色相の良好な臭素化ポリ

[0010]

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明によれ は、数平均分子量が10、000~30,000、且つ 分子量分布が1.0~3.0のポリスチレンをハロゲン 系有機溶媒に11~30重量%の濃度で溶解した溶液 と、該ポリスチレンのスチレン骨格単位1モルに対して 2. 0~4.5モルの臭素または臭素化塩素とをルイス 酸触媒の存在下混合し、臭素化反応を行うことを特徴と する臭素化ポリスチレンの製造方法が提供される.

3

【①①11】本発明の製造方法で原料として使用される ポリスチレンは、数平均分子置が10、000~30。 000、好ましくは11、000~25,000であ り、且つその分子置分布が1.0~3.0、好ましくは 1. 0~2.8のポリスチレンである。かかるポリスチ レンは、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等 各種の方法で合成することができる。ここで、数平均分 子量および分子量分布(重量平均分子量/数平均分子 置) は、サイズ排除クロマトグラフィーにより測定して 求めたものである。

【① 012】原料ポリスチレンの数平均分子置が10, ① ① ①未満であれば、臭素化ポリスチレンの構造が不安 定なためか、得られた臭素化ポリスチレンの色組が悪化 し、また加熱時のガス発生量が大きくなり好ましくな い。 数平均分子量が30、000を超えると、反応液の 溶液粘度の上昇が極端になり、操作性が低下し、 さらに ゲル化が起こり、生産性に劣ることとなり好ましくな く、また、ポリスチレンと臭素との約一な状態での反応 の進行が妨げられ、目的の臭素含有率の高い臭素化ポリ スチレンを得ることが困難となり好ましくない。また、 分子量分布が3. ()を超えると、低分子置成分または高 分子量成分が多く含まれるため、臭素化反応時にゲル化 が起とるかあるいは得られた臭素化ポリスチレンの色相 が悪化し好ましくない。

【0013】 臭素化反応については、通常の芳香族核臭 素化の手法が用いられるが、使用する溶媒としては、臭 素および触媒に対して不活性であるハロゲン系有機溶媒 が用いられる。かかるハロゲン系有機溶媒としては、ジ クロロメタン、クロロホルム、プロモホルム、プロモク ロロメタン、1、1-ジクロロエタン、1,2-ジクロ ロエタン、1、1、1-トリクロロエタンおよびプロモ エタン等が挙げられ、ジクロロメタンおよび1、2-ジ クロロエタンが好ましい。これらの溶媒は単独もしくは 2種以上混合して使用できる。触媒を失活させないため に、 通常反応に用いられる溶媒は無水溶媒であるが、 回 収溶剤を脱水処理して実質的に無水状態にした溶媒であ っても良い。

【①①14】ポリスチレンの数平均分子置および分子置 分布が影響を与えるのは、上記密媒に対する溶解度であ

異素化反応時の溶液濃度の上限は、ほぼ10重量%であ り、それ以上の態度では、臭素化反応時に反応溶液がゲ ル状となり、実質的に均一な反応を行うことができな い。本発明の製造方法では、臭素化反応時のポリスチレ ンの溶液濃度は11~30重置%、好ましくは12~2 8重量%、より好ましくは13~25重量%であり、こ の範囲の溶液濃度で上記ポリスチレンの臭素化反応を行 っても、反応溶液の粘度が適当でゲル化が起こらず反応 は均一に起こり、操作性および生産性が良好となる。ボ リスチレンの溶液濃度が11重置%未満では異素化ポリ スチレンの生産性が低下し好ましくなく、30重量%を 超えると反応溶液の粘度が極端に高くなるかあるいはゲ ル化が起こり反応が不均一となり好ましくない。

【① 0 1 5 】本発明の製造方法において使用される具素 化剤としては、臭素または塩化臭素が用いられる。 これ ちは上記ハロゲン系有機溶媒に溶解した溶液として用い てもよい。これらの臭素化剤は、ポリスチレンの芳香環 への置換反応に使用され、その使用量は原料のポリスチ レンのスチレン骨格単位1をルに対して、2.0~4. 20 5モル、好ましくは2.3~4.4モル、より好ましく は2. 4~4. 2モル、特に好ましくは2. 5~4. 0 モルである。かかる範囲の臭素化剤を使用することによ り、所望とする臭素含有率65~68重置%の臭素化ポ リスチレンを得ることができる。かかる臭素化剤を過剰 に用いると臭素化反応時にゲル化が起こり易くなり、ま た得られた生成物も著しく着色し好ましくない。

【① 0 1 6 】ポリスチレン溶液と臭素または塩化臭素を 混合する方法としては、特に限定されず、ポリスチレン 恣波中に、臭素または塩化臭素を徐々に適下する方法 が、反応が安定して進行し好ましく採用される。

【10017】本発明の製造方法において使用される触媒 は通常のルイス酸鮭媒であり、塩化アルミニウム、巣化 アルミニウムおよび三塩化鉄からなる群より選ばれる少 なくとも一種の化合物およびかかる化合物100重置部 に対して、金属アルミニウム()~1()()重置部からなる 触媒が好ましく使用される。なかでも塩化アルミニウム が好ましい。ととで、所望により使用される金属アルミ ニウムは、反応系の臭素と反応し、実質的には、臭化ア ルミニウム、塩化臭化アルミニウムあるいは塩化臭化鉄 アルミニウム複合体に変性している可能性があり、金属 アルミニウムの添加により触媒活性が増加する傾向があ る。触媒活性の増加を必要としない場合には、金属アル ミニウムを添加することなく反応を進行させてもよい。 従って、反応系の状況により、後から金属アルミニウム を添加して、臭素化反応の状態を制御することもでき る。かかるルイス酸鮭媒は、その直径が32μm以下の 粉末であることが好ましく、簡便には乾燥雰囲気下にお いて44()メッシュ (孔径32 μm) のふるいによりふ

活反応が円滑に行われ、得られた奥素化ポリステレンの 色組が良好となり好ましい。

【①①18】本発明の製造方法により得られた臭素化ポ リスチレン溶液から、臭素化ポリスチレン固体は公知の 方法、例えば温水もしくは沸騰水にかかる溶液を添加す るととにより得ることができ、この方法は溶媒の回収が 同時に行えるので好ましく採用される。

【①①19】本発明の製造方法で得られた臭素化ポリス チレンは、色相が良好で熱安定性に優れ、殊に高温での 処理が必要となるポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフ タレート、ポリプチレンテレフタレート等のポリエステ ル樹脂の難燃剤として好趣に使用され、色相の良好な難 **燃性樹脂組成物を付与することができる。**

[0020]

【実施例】以下に実施例をあけて本発明を詳述するが、 本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。な お、実施例中の各種特性の測定は以下の方法で行った。 【①①21】(1)数平均分子置、分子置分布測定 昭和電工(株)社製GPCカラムKF-805しを備え たHPLC測定装置LC-10A(島津製作所製)を用 いてサイズ排除クロマトグラフィーによって数平均分子

置Mn、重置平均分子置Mwを測定し、分子置分布はM w/Mnの式より算出した。測定は溶解液としてTHF を用い、標準ポリスチレンを用い校正した。

【0022】(2) 臭素含有率

試料を密閉容器中で発煙硝酸と加熱し、分解させ、発生 する臭化水素酸を硝酸銀にて適定する方法(カリウス 法) を用いて定量分析した。

【0023】(3)色相(APHA)

得られた真素化ポリスチレンを0.10g秤置後、50 mlの塩化メチレンに溶解し、この溶液の色相をハーゼ ン色数標準液と比較して測定した。値が小さいほど色相 が良いことを示す。

【()()2.4】[実施例1]捌拌裝置,還流裝置,温度 計、滴下漏斗を備えた5 Lのガラスフラスコにジクロロ メタン1.681、数平均分子置が20,000.且つ 分子量分布が2.5のポリスチレン(PStil)360 g. 孔径32 mmのふるいを通過した塩化アルミニウム 9. 7gを加えた後(ポリスチレン溶液濃度は14. () 重量%である) 内部温度5~15℃に保つように臭素 1. 46 kg (スチレン骨格単位1 モルに対して2.6 4 モル)を 1 時間かけて滴下した。 臭素化反応時にゲル 化は起こらなかった。適下終了後40分反応を熱成さ せ、反応生成物を水洗した後、ジクロロメタン層を温水 に適下し臭素化ポリスチレンの固体を得た。この得られ た臭素化ポリスチレンについて分析を行い、その評価箱 果を表」に示した。臭素化反応時の溶液濃度は14.() 宣量%であり生産性に優れ、また得られた臭素化ポリス

[0025] [実施例2] ジクロロメタンを1.81L 使用し、触媒として塩化アルミニウムの代わりに孔径3 2μmのふるいを通過した三塩化鉄11.8gを用いた 以外は実施例1と同様の方法により臭素化ポリスチレン を得た。得られた臭素化ポリスチレンの評価結果を表1 に示した。

【①026】 [実施例3] 触媒として塩化アルミニウム の代わりに孔径32μmのふるいを通過した臭化アルミ ニウム9.8gと孔径32μmのふるいを通過した金属 19 アルミニウム(). 98gとの混合物を用いた以外は実施 例1と同様の方法により臭素化ポリスチレンを得た。得 **られた真素化ポリスチレンの評価結果を表1に示した。** 【0027】 [実施例4] 臭素化剤として臭素の代わり に臭素化塩素 (BrC!) 1. ()6 kg (スチレン骨格 単位1モルに対して2.64モル)を用いた以外は実施 例】と同様の方法により臭素化ポリステレンを得た。得 **ちれた臭素化ポリスチレンの評価結果を表1に示した。** 【①①28】〔実施例5〕溶媒としてジクロロメタンの 代わりに 1, 2 - ジクロロエタン 1. 77Lを用いた以 外は実施例 1 と同様の方法により具素化ポリステレンを 得た。得られた臭素化ポリスチレンの評価結果を表しに 示した。

【0029】 [実施例6] 原料ポリステレンとしてPS t 1の代わりに数平均分子量が11、000、且つ分子 置分布が2. 4のポリスチレン (PSt2) を555g 用い(ポリスチレン溶液濃度は20.0重置%であ る) 孔径32μmのふるいを通過した塩化アルミニウ ムを15.0g. 臭素を2.25kg (スチレン骨格単 位1をルに対して2.64をル)用いて実施例1と同様 30 の方法により臭素化ポリステレンを得た。得られた臭素 化ポリスチレンの評価結果を表しに示した。

【①①30】 [実施例7] 触媒としてふるい分けをして いない平均粒径40μm(平均粒径はふるい分けによる 粒度分布から求めた)の塩化アルミニウムを用いた以外 は実施例 1 と同様の方法により臭素化ポリスチレンを得 た。実施例1で得られた臭素化ポリステレンに比べ、本 実能例で得られた臭素化ポリスチレンのAPHAは僅か に低下し、色钼がやや劣るが、高い臭素含有率を有する **臭素化ポリスチレンが得られた。これらの評価結果を表** 46 1に示した。

【①①31】 [比較例1] 捌拌装置,還流装置,温度 計、滴下漏斗を備えた5Lのガラスプラスコにジクロロ メタン1.681、数平均分子置が22,000.且つ 分子量分布が3.2のポリスチレン(PSt3)360 g. 孔径32 mmのふるいを通過した塩化アルミニウム 7 g を加えた後 (ポリスチレン溶液濃度は14.0) 重量%である)。内部温度5~15℃に保つように臭素 1. 46 kg (スチレン骨格単位1をルに対して2. 6

【0032】 【比較例2】 ジクロロメタンを1.81L 使用し、触媒として塩化アルミニウムの代わりに孔径32μmのふるいを通過した三塩化鉄11.8gを用いた以外は比較例1と同様に臭素化反応を行ったところゲル化が起こった。

【0033】【比較例3】触媒として塩化アルミニウムの代わりに孔径32μmのふるいを通過した臭化アルミニウム9、8gと孔径32μmのふるいを通過した金属アルミニウム0、98gとの混合物を用いた以外は比較例1と同様に臭素化反応を行ったところゲル化が起こっ 10た

【0034】 [比較例4] 臭素化剤として臭素の代わり に臭素化塩素1.06kgを用いた以外は比較例1と同 機に臭素化反応を行ったところゲル化が起こった。

【0035】 [比較例5] 溶媒としてジクロロメタンの 代わりに1,2-ジクロロエタン1.77 Lを用いた以 外は比較例1と同様に臭素化反応を行ったところゲル化 が起こった。

【①①36】 [比較例6] 原料ポリスチレンとしてPS †1の代わりに数平均分子室が11、000、且つ分子 20 置分布が2、4のポリスチレン (PS †2) を998g 用い、孔径32μmのふるいを通過した塩化アルミニウ ム26、9g、泉素4、04kg(スチレン骨格単位1 モルに対して2、64モル)を用いて、ポリスチレン溶米

*液濃度31.0重置%のジクロロメタン溶液で実施例1と同様に臭素化反応を行ったところゲル化が起こった。 【0037】【比較例7】原料ポリスチレンとしてPS t1の代わりに数平均分子量が6,000、且つ分子置分布が2.2のポリスチレン(PSt4)を5558用い(ポリスチレン溶液濃度は20.0重置%である)、孔径32μmのよるいを通過した塩化アルミニウムを14.9g、臭素を2.25kg(スチレン骨格単位1モルに対して2.64モル)用いて実施例1と同様の方法で臭素化反応を行ったところ、ゲル化は起こらず、臭素化ポリスチレンを得た。得られた臭素化ポリスチレンを得た。得られた臭素化ポリスチレンを得た。得られた臭素化ポリスチレンを得た。得られた臭素化ポリスチレンを得た。得られた臭素化ポリスチレンを表にあり、色钼が悪化した。これらの評価結果は表2に示した。

[0038] [比較例8] 原料ポリスチレンとしてPS t1の代わりに数平均分子室が140、000 且つ分子室分布が3.5のポリスチレン(PSt5)を303 g用い(ポリスチレン溶液濃度は12.0重置%である).孔径32μmのふるいを通過した塩化アルミニウムを8.2g、臭素を1.23kg(スチレン骨格単位1モルに対して2.64モル)用いて実施例1と同様に臭素化反応を行ったところゲル化が起こった。

[0039]

【表1】

		実施例	実施例 2	実施例3	実施例4	実施例 5	実施例 6	実施例?
原料ポリス チレン	No.	PSt1	PSt1	PSt1	PSt1	P\$t1	PSt2	PSt1
• • •	数率均分子量	20, 990	20. ü00	20, 000	20. 000	20, 000	11.020	20, 000
	分子量分布	2. 5	2. 5	2. 5	2. 5	2 5	2. 4	2. 5
免累化反応 条件	粒媒	AIC13	FeCIS	A 1 8 r 3+A l (10:)配置比)	AICIS	AICIS	AICI3	AICI3
	砂線ふるい分け	89	350	数引	あり	あり	あり	なし
	臭器化剂	Br2	Br2	Br2	BrCI	Br2	Br2	Br2
	浮媒	ジクロロメ タン	ジクロロス	ジクロロメタン	ジクロロメ タン	1, 2-ジク ロロエタン	ジクロロメ タン	ジクロロメ タン
	臭素化反応時の浴 液準度 (重量%)	14 9	13 0	14. 0	14. 0	14. 0	20. 8	14. 0
	臭案化反応時の潜 液のゲル化	ゲル化なし	ゲル化なし	グル化なし	ゲル化なし	ゲル化なし	ゲル化なし	ゲル化なし
得られた具 落化ポリス テレン	具非含有率(室 最%)	67. 5	67.4	\$7. 5	G7. S	67. 5	67, 5	67 4
	APHA	10	15	15	15	15	. 16	20

[0040]

40 【表2】

特開2000-248018

		接续到	比較例2	比較例3	比較例4	比較例 5	法政约 8	比較例7	比較例8
原料ポリス チレン	Ma.	P\$t8	PSt3	PStS	PSt8	PS t 3	PSt2	PSt4	PSt5
	数平均分子量	22, 000	22. 300	22, 600	22, 000	22, 900	11,080	6, 000	140, 000
	分子量分布	3. 2	3.2	J. 2	3.2	7.5	2.4	2. 2	3.5
臭卖化反応 条件	触練	AICI3	FaCl3	A B r 3 i A (10:1 重量比)	AICI3	AICIS	AICIS	AICI3	AICIS
İ	世媒ふるい分け	&9	89	ప ల	89	あり	あり	あり	あり
i	臭素化剂	B + 2	Br2	Br2	BrCI	812	Br2	Br2	Вг2
	溶媒	ジクロロメ タン	ジクロロメ タン	ジグロロメ タン	ジクロロメ タン	1、2ージク ロロエタン	ジクロロメ タン	ジクロロメ タン	ジクロロメ タン
	臭素化反応時の 潜激激度(%)	14. Œ	13. Q	14. ú	14. 0	14.0	3 (. 0	20. ù	[Ž. Ó
	臭葉化反応制の 潜族のゲル化	グル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	グル化	ゲル化	ゲル化なし	ゲル化
得られた臭 素化ポリス チレン	负聚含有率(查 量%)	-	-	-	-	-	-	67. 4	-
	APHA	-		1	-		E	\$0	_

[0041]

て、得られた臭素化ポリスチレンは樹脂用の高性能な難 燃剤として好適に使用され、その奏する工業的効果は格 即である